

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年9月10日 (10.09.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/076372 A1(51)国際特許分類7: C03C 13/00, C03B 37/005, 32/02,
C03C 25/10, C08K 7/00, C08L 101/00, C09D 7/12

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/002421

(22)国際出願日: 2004年2月27日 (27.02.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-050415 2003年2月27日 (27.02.2003) JP(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本板
硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目7番28号 Osaka (JP).

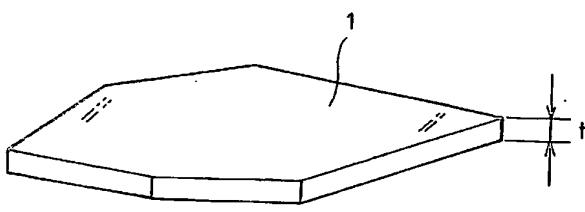
(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 藤原 浩輔 (FU-
JIWARA, Kosuke) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中
央区北浜四丁目7番28号日本板硝子株式会社内 Osaka
(JP). 海野 晒 (UMINO, Makoto) [JP/JP]; 〒5418559 大
阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号日本板硝子株
式会社内 Osaka (JP). 小山 昭浩 (KOYAMA, Akihiro)
[JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7
番28号日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 新居田 治樹
(NIIDA, Haruki) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央
区北浜四丁目7番28号日本板硝子株式会社内 Osaka
(JP).(74)代理人: 錦田 耕一 (KAMADA, Koichi); 〒5300047 大
阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号 トモエマリオン
ビル7階 Osaka (JP).

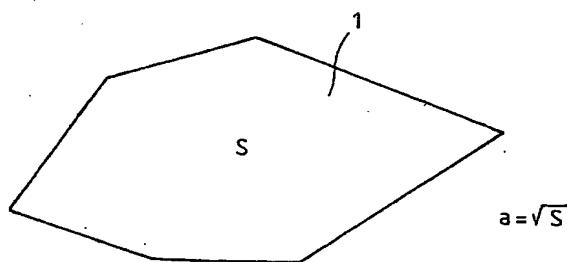
[続葉有]

(54)Title: FLAKE GLASS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: 鱗片状ガラスおよびその製造方法



A



B

(57) Abstract: A flake glass having satisfactory visible radiation absorbing power. In particular, a flake glass comprising a glass composition containing a transition metal oxide such as iron oxide, the glass composition when molded into a thickness of $15 \mu\text{m}$ exhibiting a visible radiation transmittance, as measured with radiation source (A), of 85% or below. This glass composition, with respect to Fe_2O_3 reduced from total Fe ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$), preferably satisfies the relationship of, in terms of mass%, $10 < \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 50$.

(57) 要約: 本発明は、十分な可視光吸収能を有する鱗片状ガラスを提供する。本発明の鱗片状ガラスは、酸化鉄のような遷移金属酸化物を含有し、かつ厚さ $15 \mu\text{m}$ に成形したときに A 光源を用いて測定した可視光透過率が 85% 以下となるガラス組成物を含む。このガラス組成物では、全 Fe から換算した Fe_2O_3 ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$) について、質量%で表して、 $10 < \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 50$ が成立することが好ましい。



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

鱗片状ガラスおよびその製造方法

技術分野

本発明は、可視光吸収能に優れた鱗片状ガラスおよびその製造方法に関する。さらには、鱗片状ガラスを含有する樹脂組成物、塗料および化粧料に関する。

背景技術

鱗片状ガラスは、樹脂マトリックス中に配合されると、樹脂成型体の強度や寸法精度を向上させる。鱗片状ガラスは、ライニング材として金属やコンクリートなど基材の表面に塗布するための塗料に配合され、あるいは顔料として利用され、あるいは化粧料に配合される。

表面を金属で被覆すると、鱗片状ガラスは金属色を呈する。表面を金属酸化物で被覆すると、鱗片状ガラスは反射光の干渉による干渉色を呈する。塗料や化粧料など色調や光沢が重視される用途では、金属または金属酸化物の被膜を有する鱗片状ガラスが好んで使用されている。

鱗片状ガラスに好適な組成として、特開昭63-201041号公報には、Cガラス、Eガラスおよび板ガラス組成が開示されている。特開平9-110453号公報には、耐アルカリ性の鱗片状ガラスが開示されている。特開2001-213639号公報には、優れた化学的耐久性と強度とを備えた鱗片状ガラスが開示されている。特開昭63-307142号公報および特開平3-40938号公報には、紫外線吸収性能の高い鱗片状ガラスが記載されている。

表面が金属または金属酸化物で被覆され、着色性、光反射性および隠蔽性が向上した鱗片状ガラスが上市されている。例えば、特開2001

－31421号公報には、ルチル型二酸化チタンの析出方法、ならびにそれが定着した鱗片状ガラスが開示されている。

なお、鱗片状ガラスではないが、可視光透過率の低いガラスとしては、ガラス中に遷移金属酸化物を多量に含むものが知られている。例えば、
5 特開平9－71436号公報には、紫外領域から近赤外領域に渡る広い吸収帯を有する吸収体ガラスまたはファイバオプティックプレートガラスが記載されている。この吸収体ガラスまたはファイバオプティックプレートガラスは、 La_2O_3 と BaO とを含有する組成を有する。特表
2003－526187号公報には、ガラススペーサーが記載されている。
10 このガラススペーサーは、 BaO または／および La_2O_3 を含有するガラスである。

上記従来の鱗片状ガラスでは、鱗片状ガラス自体の可視光吸収能が考慮されていなかった。これら鱗片状ガラスでは、可視光を吸収する成分の量が少ない。特開昭63－307142号公報および特開平3－40
15 938号公報に開示された鱗片状ガラスは、紫外領域から近紫外領域において優れた吸収特性を示すものの、やはり可視光を吸収する成分の量は少ない。

このため、従来の鱗片状ガラスの表面に透光性の材料から被膜を形成すると、発色が基材の色の影響を受けることがあった。これは、鱗片状
20 ガラスがほとんど可視光を吸収しないためである。

この現象を、図7を参照して説明する。鱗片状ガラス31は、その表面に透光性の金属酸化物膜32を有し、顔料として塗料6に配合されている。鱗片状ガラス31自体には、可視光吸収能がほとんどなく、金属酸化物膜32も透光性である。このため、鱗片状ガラスに入射した光2
25 1は、一部が反射光22となるものの、その大部分は透過光23となる。透過光23は基材5の表面で反射し、この表面の色の影響を受けた反射

光となる。

発明の開示

本発明の目的とするところは、十分な可視光吸収能を有する鱗片状ガラスを提供することにある。

5 本発明の鱗片状ガラスは、遷移金属酸化物を含有し、かつ厚さ $15\ \mu\text{m}$ に成形したときに A 光源を用いて測定した可視光透過率が 85% 以下、好ましくは 50% 以下、特に好ましくは 5% 以下、となるガラス組成物を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

10 図 1 A は、本発明の鱗片状ガラスの一形態を示す斜視図であり、図 1 B は、同形態の平面図である。

図 2 は、本発明の鱗片状ガラスの一形態を示す断面図であり、鱗片状ガラスに入射する可視光の透過、反射および吸収を説明するための図である。

15 図 3 は、本発明の鱗片状ガラスの一形態であって金属酸化物結晶を含有する鱗片状ガラスを示す断面図である。

図 4 は、本発明の鱗片状ガラスの一形態であって被膜を有する鱗片状ガラスを示す断面図である。

20 図 5 は、本発明の樹脂組成物を基材に塗布した状態を示す断面図である。

図 6 は、鱗片状ガラスの製造装置の一例を示す断面図である。

図 7 は、従来の鱗片状ガラスを含む塗料を基材に塗布した状態を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

25 本明細書において、鱗片状ガラス 1 とは、平均厚さ t が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満、アスペクト比（平均粒子径 a / 平均厚さ t ）が 2 ~

1000の薄片状粒子をいう（図1A参照）。ここで、平均粒子径aは、当該鱗片状ガラス1を平面視したときの面積Sの平方根として定義される（図1B参照）。

本発明の鱗片状ガラスでは、ガラス組成物が、遷移金属酸化物として、
5 Fe, Co, Ti, Ni, Cr およびMnから選ばれる少なくとも1種、特にFeの酸化物を含むことが好ましい。

本発明の好ましい形態では、ガラス組成物が、SiO₂とアルカリ金属酸化物とをさらに含有し、遷移金属酸化物を10質量%を超えて含有する。

10 このガラス組成物は、質量%で表して、

$$20 \leq SiO_2 \leq 70,$$

$$10 < T - Fe_2O_3 \leq 50,$$

$$5 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 50$$

の成分を含有することが好ましい。

15 本明細書において、T - Fe₂O₃は、ガラス組成物における全Feから換算したFe₂O₃である。

本発明の別の好ましい形態では、ガラス組成物が、SiO₂とアルカリ土類金属酸化物とをさらに含有し、遷移金属酸化物を10質量%を超えて含有する。

20 このガラス組成物は、質量%で表して、

$$20 \leq SiO_2 \leq 70,$$

$$10 < T - Fe_2O_3 \leq 50,$$

$$5 \leq (MgO + CaO + SrO) \leq 50$$

の成分を含有することが好ましい。

25 本発明のまた別の好ましい形態では、ガラス組成物が、SiO₂とアルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物とをさらに含有し、遷移金

属酸化物を少なくとも10質量%を超えて含有する。

このガラス組成物は、質量%で表して、

20 ≤ SiO₂ ≤ 70、

10 < T - Fe₂O₃ ≤ 50、

5 0 < (Li₂O + Na₂O + K₂O) < 50、

0 < (MgO + CaO + SrO) < 50、

5 ≤ (Li₂O + Na₂O + K₂O + MgO + CaO + SrO) ≤ 50

の成分を含有することが好ましい。

上記各形態において、ガラス組成物は、さらに別の成分を含んでいて
10 もよい。これら別の成分としては、例えばAl₂O₃、B₂O₃、TiO₂、CoO、ZrO₂が挙げられる。

例えば、ガラス組成物は、質量%で表して、さらに、

0 ≤ Al₂O₃ ≤ 10、

0 ≤ B₂O₃ ≤ 10、

15 0 ≤ TiO₂ ≤ 10、

0 ≤ CoO ≤ 20、

0 ≤ ZrO₂ ≤ 10

から選ばれる少なくとも1つの成分を含有していてもよい。

Al₂O₃、B₂O₃、TiO₂、CoO、ZrO₂各成分は、例えば1
20 質量%以上含有させてもよい。

本発明の鱗片状ガラスは、金属酸化物結晶をさらに含むことが好ましい。この金属酸化物結晶は、Feを構成原子として含有することが好ましい。金属酸化物結晶により、鱗片状ガラスの可視光吸収能をさらに引き上げることができる。この金属酸化物結晶は、Fe₂O₃（三酸化二鉄）およびFe₃O₄（四酸化三鉄）から選ばれる少なくとも一方であってもよい。

ガラス組成物が遷移金属酸化物として Fe の酸化物を含む場合、この Fe は、 $0.05 \leq Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) < 1.00$ を満たすことが好ましく、 $0.10 \leq Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) \leq 0.80$ を満たすことがさらに好ましい。 $Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$ は、原子比としても質量比としても実質的な差異は生じないが、厳密には質量比により定める。

鱗片状ガラスの表面には被膜を形成してもよい。本発明の鱗片状ガラスは、鱗片状ガラス表面に形成した、金属および金属酸化物から選ばれる少なくとも一方を含む被膜をさらに含んでいることが好ましい。金属は、ニッケル、金、銀、白金およびパラジウムから選ばれる少なくとも 1 種が好適である。金属酸化物は、チタン、アルミニウム、鉄、コバルト、クロム、ジルコニウム、亜鉛およびスズから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物が好適である。

本発明の鱗片状ガラスは遮光性が高いため、ガラスの表面に透光性の被膜を形成したとしても、塗膜などの色が基材の表面の色に大きな影響を受けることはない。代表的な透光性の被膜としては、二酸化チタンを挙げることができる。ただし、本発明の鱗片状ガラスは、これ以外の被膜を形成して用いてもよく、被膜を形成せずに用いてもよい。

本発明は、別の側面から、上記鱗片状ガラスを含有する各種製品、例えば、樹脂組成物、塗料、化粧料、を提供する。

本発明は、さらに、Fe を含有する鱗片状ガラスを熱処理してこの Fe の少なくとも一部の価数を変化させることにより、換言すれば $[Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})]$ の値を変化させることにより、鱗片状ガラスの色調を変化させる工程を含む鱗片状ガラスの製造方法を提供する。

本発明は、さらに、Fe を含有する鱗片状ガラスを熱処理してこの鱗片状ガラスに上記 Fe の酸化物結晶を析出させる工程を含む鱗片状ガラ

スの製造方法を提供する。

上記各工程における熱処理は、Feが酸化または還元される雰囲気で行うことが好ましい。

また、上記熱処理としては、Feが酸化される雰囲気中で行う第1熱処理と、Feが還元される雰囲気中で行う第2熱処理とを順次行うことが好ましい。

以下、ガラス組成物の各成分について説明する。

(SiO₂)

二酸化ケイ素 (SiO₂) は、ガラス骨格の主成分である。SiO₂ の含有量が 20 質量%未満の場合は、ガラス骨格が形成され難くなる。一方、SiO₂ の含有量が 70 質量%を超えるとガラスの融点が高くなり過ぎて、原料を均一に熔解することが困難になる。SiO₂ の含有量は、質量%で表示して、20 ≤ SiO₂ ≤ 70、特に 40 < SiO₂ ≤ 70 が好ましい。

(Fe)

ガラス中に存在する鉄分 (Fe) は、通常、酸化鉄 (Fe₂O₃ または FeO) の状態で存在する。Fe₂O₃ はガラスの紫外線吸収特性を高める効果があり、FeO はガラスの熱線吸収特性を高める効果があるが、いずれの状態でも酸化鉄は可視光吸収に寄与する。

他の着色成分を含まない場合、T - Fe₂O₃ の含有量が 10 質量% 以下であれば、鱗片状ガラス (厚み 0.1 ~ 15 μm) の可視光透過率は 85 % を超える。一方、この含有量が 50 質量%を超えると、他の成分の含有量が相対的に減少するため、ガラスが形成され難くなる。特に着色成分として実質的に鉄分のみを含む場合、T - Fe₂O₃ の含有量は、質量%で表して、10 < T - Fe₂O₃ ≤ 50、さらには 15 ≤ T - Fe₂O₃ ≤ 50、特に 18 ≤ T - Fe₂O₃ ≤ 50、が好ましい。

(アルカリ金属酸化物)

アルカリ金属酸化物 (Li_2O , Na_2O , K_2O) は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。

アルカリ土類金属酸化物を含有しない場合、アルカリ金属酸化物の含有量が 50 質量%を超えると、失透温度が上昇して、ガラスが形成され難くなる。一方、アルカリ金属酸化物の含有量が 5 質量%未満の場合は、他の成分の含有量が相対的に高くなりすぎるため、ガラスが形成され難くなる。アルカリ金属酸化物の含有量は、質量%で表して、 $5 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 50$ が好ましい。

10 (アルカリ土類金属酸化物)

アルカリ土類金属酸化物 (MgO , CaO , SrO) もまた、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。

アルカリ金属酸化物を含有しない場合、アルカリ金属酸化物と同様の理由により、アルカリ土類金属酸化物の含有量が 5 質量%未満または 5 質量%を超えると、ガラスが形成され難くなる。アルカリ土類金属酸化物の含有量は、質量%で表して、 $5 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}) \leq 50$ が好ましい。

なお、 BaO はアルカリ土類金属酸化物の一つではあるが、ガラス組成物は BaO を実質的に含まないことが好ましい。本明細書において、20 実質的に含まないとは、含有量が 0.5 質量%未満であることをいう。

(Al_2O_3)

酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、必須成分ではないが、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。 Al_2O_3 の含有量が 10 質量%を超える場合は、失透温度が上昇して、ガラスが形成され難くなる。 Al_2O_3 は、質量%で表して、 $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ が好ましい。

(B₂O₃)

三酸化二ホウ素 (B₂O₃) は、必須成分ではないが、ガラスの融点を下げる成分であり、ガラスの結晶化を抑制する成分でもある。これらの特性を利用すれば、ガラスの形成が容易になる。B₂O₃の含有量は、
5 他の成分の含有量を大きく制限しない範囲、すなわち 10 質量% 以下とするとよい。B₂O₃は、質量%で表して、0 ≤ B₂O₃ ≤ 10 が好ましい。

(TiO₂, ZrO₂)

酸化チタン (TiO₂) および酸化ジルコニウム (ZrO₂) は、必
10 須成分ではないが、ガラス中に結晶を均質に析出させるための核形成剤として使用できる。このため、ガラス中に金属酸化物結晶を析出させる場合には、TiO₂ および ZrO₂ から選ばれる少なくとも一方を含ませるとよい。TiO₂は、ガラスの紫外線吸収特性を高める成分でもある。

15 TiO₂ および ZrO₂ のそれぞれの含有量が 10 質量% を超えると、ガラスの失透温度が上昇して成形が困難になる。TiO₂ および ZrO₂ の含有量は、質量%で表して、0 ≤ TiO₂ ≤ 10, 0 ≤ ZrO₂ ≤ 10 が好ましい。

(CoO)

20 酸化コバルト (CoO) は、必須成分ではないが、ガラスの可視光吸収能を高める成分である。ただし、その含有量が 20 質量% を超えると、ガラスの失透温度が上昇して成形が困難になる。したがって、CoO は質量%で表して、0 ≤ CoO ≤ 20 が好ましい。

なお、本発明の鱗片状ガラスは、La₂O₃を実質的に含まなくとも
25 よい。

上述したような組成を有する鱗片状ガラスは、その平均厚さが 0.1

μm ～ $100\mu\text{m}$ となるように成形しても割れ難い。このため、その粒径の調整は基本的に任意である。

本発明の鱗片状ガラスは、金属または金属酸化物でその表面を被覆しない無垢の状態でも、A光源を用いて測定した可視光透過率を、厚さ $15\mu\text{m}$ 換算で85%以下にまで下げることができる。このため、従来の鱗片状ガラスとは比較にならないほど、高い可視光吸収能、即ち高い遮光特性、を発揮できる。

図2に示すように、本発明による鱗片状ガラス1に入射する光21は、その大部分は鱗片状ガラス1によって吸収され、その一部が透過光23として透過し、別の一部が鱗片状ガラス1の表面で反射光22として反射する。

図3に示すように、鱗片状ガラス1のガラスマトリックス10には、金属酸化物結晶3を析出させてもよい。鱗片状ガラスのガラスマトリックス10中に、Feを構成原子として含む金属酸化物結晶3を析出させると、可視光透過率が低下する。金属酸化物結晶3の析出量および結晶粒径を制御すれば、鱗片状ガラスの可視光透過率は容易に調整できる。この場合、主たる析出結晶は、 Fe_2O_3 または Fe_3O_4 が好ましい。ガラスマトリックス10には、金属Feおよび/または FeO の結晶がさらに含まれていてもよい。鱗片状ガラスに析出した金属および/または金属酸化物結晶は、電子顕微鏡で観察できることがある。また、鱗片状ガラスに生じた分相構造も、電子顕微鏡で観察できることがある。

上記金属酸化物結晶3を内包するガラス組成物の可視光透過率は、厚さ $15\mu\text{m}$ 換算で50%以下にまで確実に低下する。ガラスマトリックス10の組成を調整すれば、可視光透過率を10%以下、さらに5%以下にまで低下させることもできる。

製造した鱗片状ガラス1をガラス転移温度付近からガラス軟化点付近

まで加熱し、そのまま保持するような熱処理を行えば、金属酸化物結晶3を析出させることができ、金属酸化物結晶3を大きくし、また増やすことができる。金属酸化物結晶3は、鱗片状ガラス1を製造する際の熔融ガラスの保持温度などの熱処理条件を適宜調整することにより、析出させることもできる。
5

本発明の製造方法における熱処理は、鱗片状ガラス中のFeが酸化される雰囲気および／またはFeが還元される雰囲気で行うことにより、鱗片状ガラスの可視光透過率や色調を調整することができる。また、これによりFeの酸化物結晶を析出させることができる。

10 鱗片状ガラス中のFeが酸化される雰囲気は、酸化性雰囲気であり、空気、酸素ガスなどの酸化性ガスを使用するとよい。

鱗片状ガラス中のFeが還元される雰囲気としては、還元性雰囲気または不活性雰囲気であればよい。還元性雰囲気としては、水素を含む混合ガスなどの還元性ガスを使用するとよい。不活性雰囲気としては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの不活性ガスを使用するとよい。
15

熱処理は複数回行ってもよく、それぞれの熱処理で酸化・還元の雰囲気を変えることが好ましい。また、1回の熱処理で酸化・還元の雰囲気を変化させてもよい。さらに、少なくとも鱗片状ガラス中のFeが還元される雰囲気で、熱処理することが好ましい。酸化性雰囲気中で熱処理した後に、還元性または不活性雰囲気中で熱処理することがより好ましい。
20

本発明の鱗片状ガラスに含まれるFe²⁺およびFe³⁺の比率は、
0.05 ≤ Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Fe³⁺) < 1.00 であることが好ましく、0.10 ≤ Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Fe³⁺) ≤ 0.80 であることがより好ましい。この比率が上記範囲にある鱗片状ガラスは、より黒い
25

色調を呈し、高い可視光吸收性能を発揮する。また、この比率が上記範囲にあると、Feの酸化物結晶、特に Fe_3O_4 結晶、を析出させやすくなる。

図4に示すように、鱗片状ガラス1を基材として、その表面に金属または金属酸化物の被膜2を形成してもよい。金属としては、銀、金、白金、パラジウム、ニッケルなどの金属を、単層または混合層や複層として被覆してもよい。金属としては、下地の隠蔽機能が高いニッケルが好ましい。二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物を、10 単層または混合層や複層として被覆してもよい。

金属酸化物としては、屈折率および透明性が高く、干渉色の発色がよい二酸化チタンが好ましい。さらに、これら金属薄膜と金属酸化物薄膜とを順次積層してもよい。

この鱗片状ガラスは、公知の手段により、顔料として、または補強用充填材として、樹脂組成物、塗料、化粧料などに配合され、それらの色調や光沢性を高めると共に、寸法精度および強度なども改善する。図5に示したように、例えば鱗片状ガラス1は塗料に配合され、基材5の表面に塗布される。鱗片状ガラス1は、塗膜6の樹脂マトリックス4中に分散されている。

20 実施例

表1～表3の組成となるように、珪砂など通常のガラス原料を調合し、実施例および比較例ごとにバッチを作製した。このバッチを電気炉内で1400～1500°Cまで加熱し、熔融させ、組成が均一になるまでそのまま維持した。その後、熔融したガラスを冷却しつつペレットに成形した。

図6に示す装置を用い、このペレットから鱗片状ガラスを得た。この

製造装置では、耐火窯槽 12 の底部開口にフィーダーブロック 13 が設けられており、フィーダーブロック 13 は、ライナー 14 にて支持されている。ブローノズル 15 は、その先端がフィーダーブロック 13 の中央付近に設けられた開口近傍に位置するように配置されている。

5 熔融されたガラス素地 11 は、ブローノズルに送り込まれたガスによって、風船状に膨らみ、中空状ガラス膜 16 として開口から排出される。この中空状ガラス膜 16 は、押圧ロール 17 によって粉碎され、鱗片状ガラス 1 となる。ここでは、鱗片状ガラス 1 の平均厚みが 1 μm および 15 μm となるように製造条件を適宜調整した。以降では、平均厚みが
10 15 μm となるように製造した鱗片状ガラス 1 を使用した。

鱗片状ガラスの製造装置の詳細は、例えば本出願人による特開平 5-826 号公報に記載されている。

実施例 10 ~ 12 については、さらに、鱗片状ガラスを、Fe が酸化される酸化性雰囲気である空気雰囲気に保った 800°C の加熱炉中に、
15 2 時間保持する工程を実施し、Fe の酸化物結晶を析出させた。

実施例 13 については、鱗片状ガラスを、Fe が還元される不活性雰囲気である 100% 窒素雰囲気に保った 600°C の加熱炉中に、2 時間保持する工程を実施し、Fe の酸化物結晶を析出させた。

実施例 14 ~ 15 については、鱗片状ガラスを、Fe が還元される還元性雰囲気である、3% 水素と 97% 窒素の混合ガス雰囲気に保ち、550°C および 600°C の加熱炉中に 2 時間保持する工程を実施し、Fe の酸化物結晶を析出させた。

実施例 16 ~ 18 については、鱗片状ガラスを、空気雰囲気に保った 700°C の加熱炉中に 2 時間保持し、その後、3% 水素と 97% 窒素の混合ガス雰囲気に保った 600°C の加熱炉中に 2 時間保持する工程を実施し、Fe の酸化物結晶を析出させた。

その他実施例および比較例については、上記の熱処理は実施していない。

こうして作製した鱗片状ガラスについて、J I S R 3 1 0 6に基づき、A光源を用いて可視光透過率を測定した。鱗片状ガラス中の Fe^{2+} 5 および Fe^{3+} については、o-フェナントロリンを用いた吸光光度法により測定を行った。また、鱗片状ガラス内部にFeを構成原子とする金属酸化物結晶が存在するか否か、さらにはその結晶組成の同定を行うために、鱗片状ガラスおよび鱗片状ガラスと同じガラス組成を有するバルク状ガラスを粉碎し、粉末X線回折法により測定を行った。ここで、 10 金属酸化物結晶の存否の判断は、得られたX線回折图形における結晶の回折ピークの有無を基準として行った。ただし、析出した金属酸化物結晶がごく微量の場合は、鱗片状ガラスと同じ組成を有するバルク状ガラスを粉碎し、粉末X線回折法により測定を行った。

測定結果を、表1～表3に示す。なお、表中のガラス組成を示す数値 15 はすべて質量%である。ガラス中の酸化鉄はすべて $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ として示す。

例えば、実施例1と実施例10とを対比すると、金属酸化物結晶の析出により、鱗片状ガラスの可視光透過率が大幅に低下することが確認できる。

20 比較例1および2は、従来から提供されているCガラスおよびEガラス組成からなる鱗片状ガラスである。比較例3は、特開平3—40938号公報の実施例に記載された組成からなる鱗片状ガラスである。これらの鱗片状ガラスでは、 Fe_2O_3 の含有量が低いため、可視光吸収能が不十分である。

(表 1)

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 48.3 | 38.3 | 32.3 | 57.1 | 44.9 | 46.4 | 47.2 | 48.1 | 41.6 |
| Al ₂ O ₃ | 5.9 | -- | -- | -- | -- | 5.6 | 5.7 | -- | -- |
| B ₂ O ₃ | -- | 4.0 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| MgO | 6.7 | -- | -- | -- | -- | 2.0 | 5.4 | -- | -- |
| CaO | 13.9 | -- | -- | -- | -- | 13.5 | 11.4 | -- | -- |
| SrO | -- | 30.0 | 33.4 | -- | -- | -- | -- | -- | 25.2 |
| ZnO | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Li ₂ O | -- | -- | -- | 2.0 | -- | -- | -- | -- | -- |
| Na ₂ O | -- | -- | -- | -- | 15.4 | -- | -- | -- | -- |
| K ₂ O | -- | -- | -- | 8.4 | -- | -- | -- | -- | -- |
| T-Fe ₂ O ₃ | 25.2 | 27.7 | 34.3 | 32.5 | 39.7 | 24.2 | 24.7 | 29.5 | 27.6 |
| CeO ₂ | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| TiO ₂ | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5.6 | 4.9 | -- |
| ZrO ₂ | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5.7 |
| CoO | -- | -- | -- | -- | -- | 8.3 | -- | -- | -- |
| Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ + Fe ³⁺) | 0.29 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.03 | 0.31 | 0.34 | 0.09 | 0.15 |
| 厚み(μm) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 可視光透過率(%) | 13.0 | 14.1 | 5.2 | 23.4 | 28.5 | 7.8 | 17.7 | 37.9 | 8.5 |
| 色調 | 褐色～黒褐色 | | | | | | | | |

* 実施例 1～9 では金属酸化物結晶は確認されなかった。

(表 2)

| 実施例 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 48.3 | 32.3 | 44.9 | 48.1 | 48.1 |
| Al ₂ O ₃ | 5.9 | -- | -- | -- | -- |
| B ₂ O ₃ | -- | -- | -- | -- | -- |
| MgO | 6.7 | -- | -- | -- | -- |
| CaO | 13.9 | -- | -- | -- | -- |
| SrO | -- | 33.4 | -- | -- | -- |
| ZnO | -- | -- | -- | -- | -- |
| Li ₂ O | -- | -- | -- | -- | -- |
| Na ₂ O | -- | -- | 15.4 | -- | -- |
| K ₂ O | -- | -- | -- | 17.4 | 17.4 |
| T-Fe ₂ O ₃ | 25.2 | 34.3 | 39.7 | 29.5 | 29.5 |
| CeO ₂ | -- | -- | -- | -- | -- |
| TiO ₂ | -- | -- | -- | 4.9 | 4.9 |
| ZrO ₂ | -- | -- | -- | -- | -- |
| CoO | -- | -- | -- | -- | -- |
| Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ + Fe ³⁺) | 0.21 | <0.02 | <0.02 | 0.16 | 0.27 |
| 厚み(μm) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 可視光透過率(%) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 6.3 | 1.7 |
| 熱処理雰囲気 | 酸化性 | 酸化性 | 酸化性 | 不活性 | 還元性 |
| 熱処理温度(°C) | 800 | 800 | 800 | 600 | 600 |
| 主な析出結晶 | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | Fe ₃ O ₄ |
| 色調 | 赤褐色～黒褐色 | | | 黒褐色～黒色 | |

(表3)

| 実施例 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 45.4 | 52.7 | 55.0 | 55.3 |
| Al ₂ O ₃ | 2.6 | 1.3 | 1.3 | .. |
| B ₂ O ₃ | .. | .. | .. | .. |
| MgO | 4.1 | 1.0 | 1.6 | .. |
| CaO | .. | .. | .. | .. |
| SrO | .. | 18.7 | 16.3 | 16.3 |
| ZnO | .. | .. | .. | .. |
| Li ₂ O | .. | .. | .. | .. |
| Na ₂ O | .. | .. | .. | .. |
| K ₂ O | 17.8 | 4.8 | 4.9 | 4.9 |
| T·Fe ₂ O ₃ | 30.2 | 20.5 | 20.9 | 20.9 |
| CeO ₂ | .. | .. | .. | .. |
| TiO ₂ | .. | 1.0 | .. | .. |
| ZrO ₂ | .. | .. | .. | 1.0 |
| CoO | .. | .. | .. | .. |
| Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺) | 0.42 | 0.17 | 0.09 | 0.10 |
| 厚み(μm) | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 可視光透過率(%) | <1.0 | 33.0 | 36.0 | 44.0 |
| 熱処理雰囲気 | 還元性 | 酸化/還元性 | 酸化/還元性 | 酸化/還元性 |
| 熱処理温度(°C) | 550 | 700/600 | 700/600 | 700/600 |
| 主な析出結晶 | Fe ₃ O ₄ |
| 色調 | 黒褐色～黒色 | | | |

(表4)

| 比較例 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------|------|------|------|
| SiO ₂ | 64.6 | 54.2 | 58.2 |
| Al ₂ O ₃ | 4.0 | 14.0 | 3.6 |
| B ₂ O ₃ | 4.7 | 9.0 | 5.6 |
| MgO | 3.8 | 0.3 | 2.1 |
| CaO | 13.4 | 21.1 | 7.8 |
| SrO | .. | .. | .. |
| BaO | 0.9 | 0.3 | .. |
| ZnO | .. | .. | 5.2 |
| Li ₂ O | .. | .. | 0.6 |
| Na ₂ O | | | 6.7 |
| K ₂ O | | | 1.6 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 9.6 | 0.5 | |
| T·Fe ₂ O ₃ | 0.1 | 0.4 | 6.5 |
| CeO ₂ | .. | .. | 2.3 |
| TiO ₂ | .. | .. | .. |
| ZrO ₂ | .. | .. | .. |
| CoO | .. | .. | .. |
| 厚み(μm) | 15 | 15 | 15 |
| 可視光透過率(%) | 92.2 | 91.0 | 86.8 |

* 比較例1～3ではいずれも金属酸化物結晶は確認されなかった。

以下、鱗片状ガラスの特性の測定方法について説明を補足する。

鱗片状ガラスの粒子径が十分に大きく、さらに厚みが $15 \mu\text{m}$ より大きいときには、研磨やエッティングなどにより鱗片状ガラスの厚みを $15 \mu\text{m}$ に調整して、A光源を用いて可視光透過率を測定するとよい。これ
5 に対し、鱗片状ガラスの粒子径が小さく、可視光透過率を直接測定することが困難なときには、以下のように鱗片状ガラスの可視光透過率を測定するとよい。

可視光透過率を直接測定することができない鱗片状ガラスと同じガラス組成を有し、平均厚みが $15 \mu\text{m}$ でかつ粒子径が十分大きい鱗片状ガラスを製造し、A光源を用いて可視光透過率を測定する。
10

鱗片状ガラスの粒子径が小さすぎて、可視光透過率を直接測定することが困難なときには、以下のようにして、鱗片状ガラスの厚さ $15 \mu\text{m}$ 換算の可視光透過率を算出してもよい。

鱗片状ガラスの面に対してA光源を垂直に照射し、鱗片状ガラスを挟んで光源と反対側からの面から、光学顕微鏡などを用いて鱗片状ガラスを平面視する写真を撮影する。この写真から鱗片状ガラスの明度 L^* を写真から読み取る。例えば、この写真をパソコン用コンピューターの画像ファイルに変換し、画像編集用アプリケーションなどを用いて、鱗片状ガラスの明度を読み取ることができる。光源が存在しないときの写真
15 の明度を0、鱗片状ガラスを置かず、光源のみ置いたときの写真の明度を100とする。鱗片状ガラスの明度 L^* は、JIS Z 8729に基づき、 Y/Y_n に変換することができる。この Y/Y_n を可視光透過率とする。YはXYZ系における三刺激値の値であり、 Y_n は完全拡散反射面の標準の光によるYの値である。この操作を厚みの異なる2枚の
20 鱗片状ガラスについて行い、厚みと可視光透過率の関係について。
25 Lambert-Beerの法則に基づく近似式を作り、厚さ $15 \mu\text{m}$ 換算の可視

光透過率を算出する。

なお、鱗片状ガラスの厚みを直接測定することが困難なときは、電子顕微鏡などにより鱗片状ガラスの断面写真を撮影し、鱗片状ガラスの厚さを読み取ることが好ましい。

5 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明の鱗片状ガラスは、従来になく高い可視光吸収能を発揮する。この鱗片状ガラスに被膜を形成した顔料は、塗布の対象とする基材の表面の色の影響を受けにくく、発色特性に優れたものとなる。この鱗片状ガラスを含む樹脂組成物、塗料、化粧料は、色調、

10 光沢性に優れたものとなる。

請求の範囲

1. 遷移金属酸化物を含有し、かつ厚さ $15 \mu\text{m}$ に成形したときに A 光源を用いて測定した可視光透過率が 85% 以下となるガラス組成物を含む鱗片状ガラス。

2. 前記ガラス組成物が、 SiO_2 とアルカリ金属酸化物とをさらに含有し、前記遷移金属酸化物を 10 質量% を超えて含有する請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

10

3. 前記ガラス組成物が、質量% で表して、

$$20 \leq \text{SiO}_2 \leq 70,$$

$$10 < \text{TeO}_3 \leq 50,$$

$$5 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 50$$

15 の成分を含有する請求項 2 に記載の鱗片状ガラス。

ただし、 TeO_3 は前記ガラス組成物における全 Te から換算した TeO_3 である。

20 4. 前記ガラス組成物が、 SiO_2 とアルカリ土類金属酸化物とをさらに含有し、前記遷移金属酸化物を少なくとも 10 質量% を超えて含有する請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

5. 前記ガラス組成物が、質量% で表して、

$$20 \leq \text{SiO}_2 \leq 70,$$

$$10 < \text{TeO}_3 \leq 50,$$

$$5 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}) \leq 50$$

の成分を含有する請求項 4 に記載の鱗片状ガラス。

ただし、 $T - Fe_2O_3$ は前記ガラス組成物における全 Fe から換算した Fe_2O_3 である。

5 6. 前記ガラス組成物が、 SiO_2 とアルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物とをさらに含有し、前記遷移金属酸化物を少なくとも 10 質量% を超えて含有する請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

7. 前記ガラス組成物が、質量% で表して、

10 $20 \leq SiO_2 \leq 70$ 、

$10 < T - Fe_2O_3 \leq 50$ 、

$0 < (Li_2O + Na_2O + K_2O) < 50$ 、

$0 < (MgO + CaO + SrO) < 50$ 、

$5 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO) \leq 50$

15 の成分を含有する請求項 6 に記載の鱗片状ガラス。

ただし、 $T - Fe_2O_3$ は前記ガラス組成物における全 Fe から換算した Fe_2O_3 である。

20 8. Fe を構成原子として含有する金属酸化物結晶をさらに含む請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

9. 前記金属酸化物結晶が Fe_2O_3 および Fe_3O_4 から選ばれる少なくとも一方を含む請求項 8 に記載の鱗片状ガラス。

25 10. 前記ガラス組成物が前記遷移金属酸化物として Fe の酸化物を含み、前記 Fe が、 $0.05 \leq Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) < 1.00$

を満たす請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

11. 前記 Fe が、 $0.10 \leq Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) \leq 0.8$ を満たす請求項 10 に記載の鱗片状ガラス。

5

12. 前記鱗片状ガラスの表面に形成した、金属および金属酸化物から選ばれる少なくとも一方を含む被膜をさらに含む請求項 1 に記載の鱗片状ガラス。

10 13. 前記金属が、ニッケル、金、銀、白金およびパラジウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 12 に記載の鱗片状ガラス。

14. 前記金属酸化物が、チタン、アルミニウム、鉄、コバルト、クロム、ジルコニウム、亜鉛およびスズから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物である請求項 12 に記載の鱗片状ガラス。

15 15. 請求項 1 に記載の鱗片状ガラスを含有する樹脂組成物。

16. 請求項 1 に記載の鱗片状ガラスを含有する塗料。

20

17. 請求項 1 に記載の鱗片状ガラスを含有する化粧料。

18. Fe を含有する鱗片状ガラスを熱処理して前記 Fe の少なくとも一部の価数を変化させることにより、前記鱗片状ガラスの色調を変化させる工程を含む鱗片状ガラスの製造方法。

19. Fe を含有する鱗片状ガラスを熱処理して前記鱗片状ガラスに前記 Fe の酸化物結晶を析出させる工程を含む鱗片状ガラスの製造方法。

20. 前記熱処理を、前記 Fe が酸化または還元される雰囲気で行う請求項 18 または 19 に記載の鱗片状ガラスの製造方法。

21. 前記熱処理として、前記 Fe が酸化される雰囲気中で行う第 1 热処理と、前記 Fe が還元される雰囲気中で行う第 2 热処理とを順次行う請求項 18 または 19 に記載の鱗片状ガラスの製造方法。

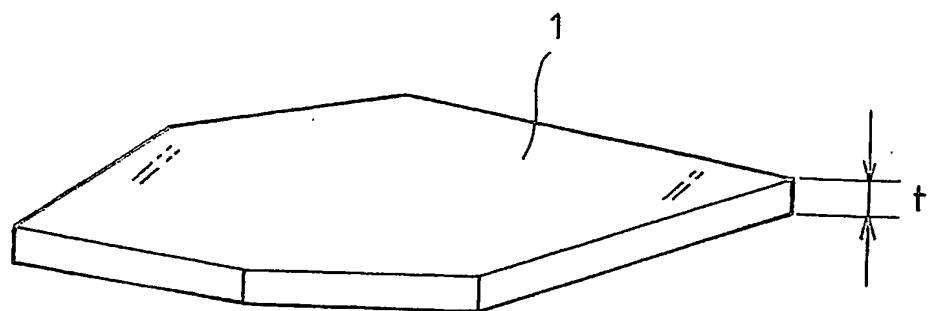


FIG. 1A

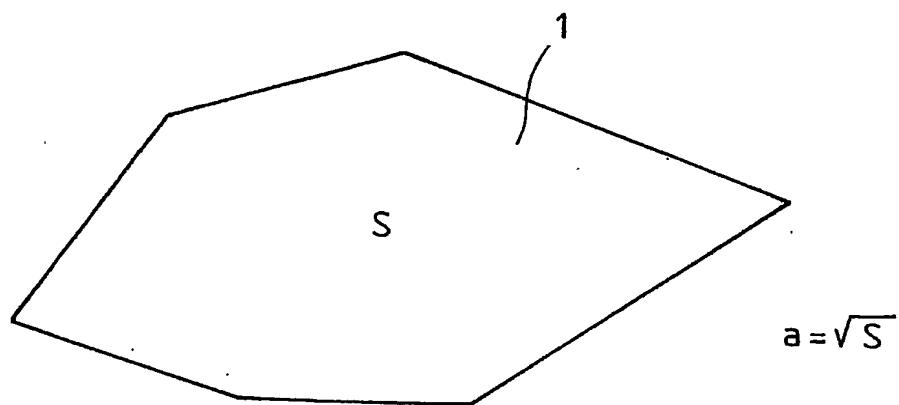


FIG. 1B

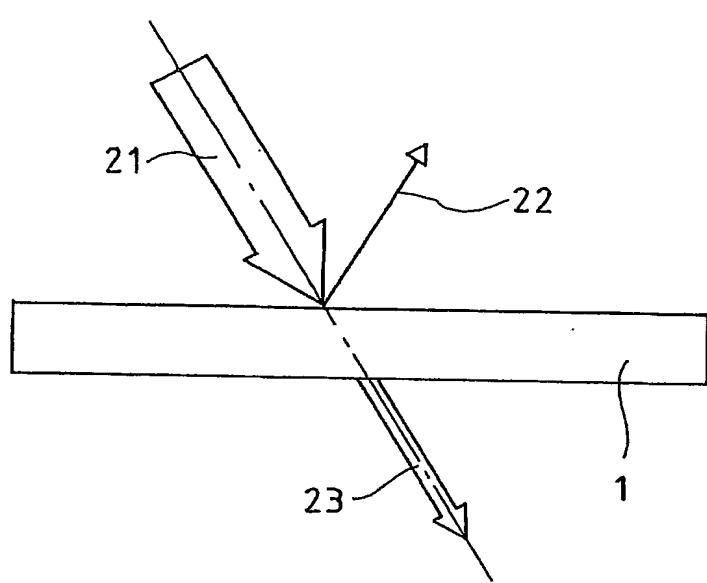


FIG. 2

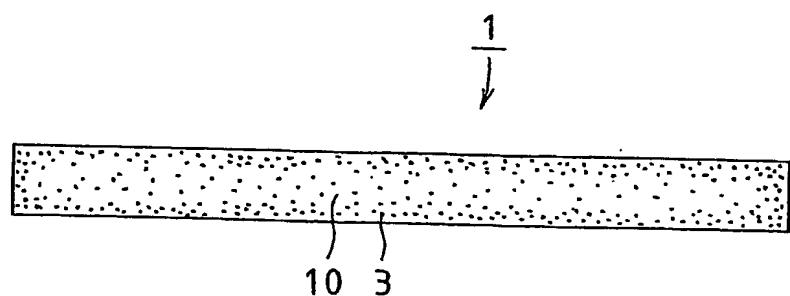


FIG. 3

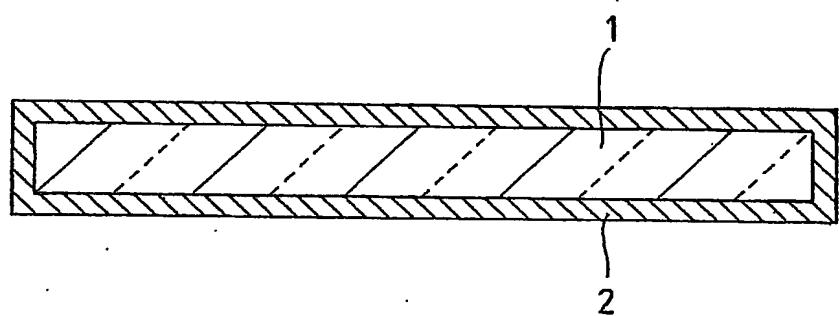


FIG. 4

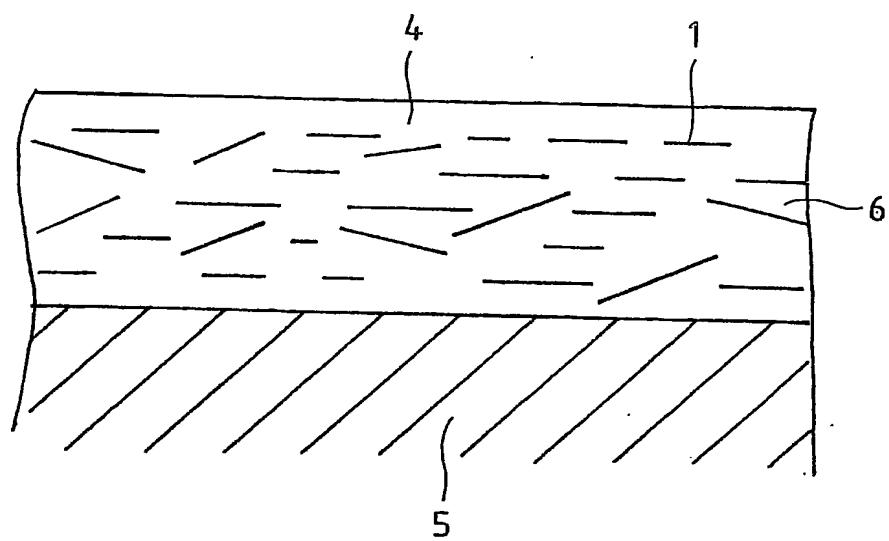


FIG. 5

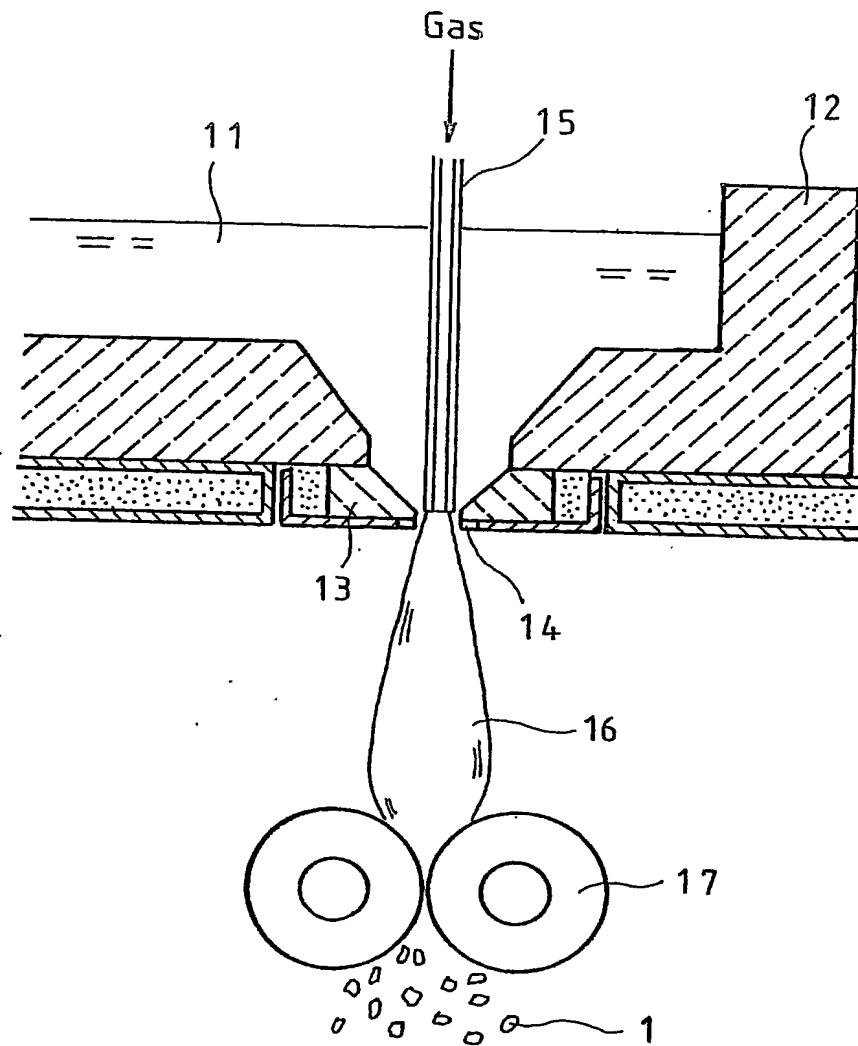


FIG. 6

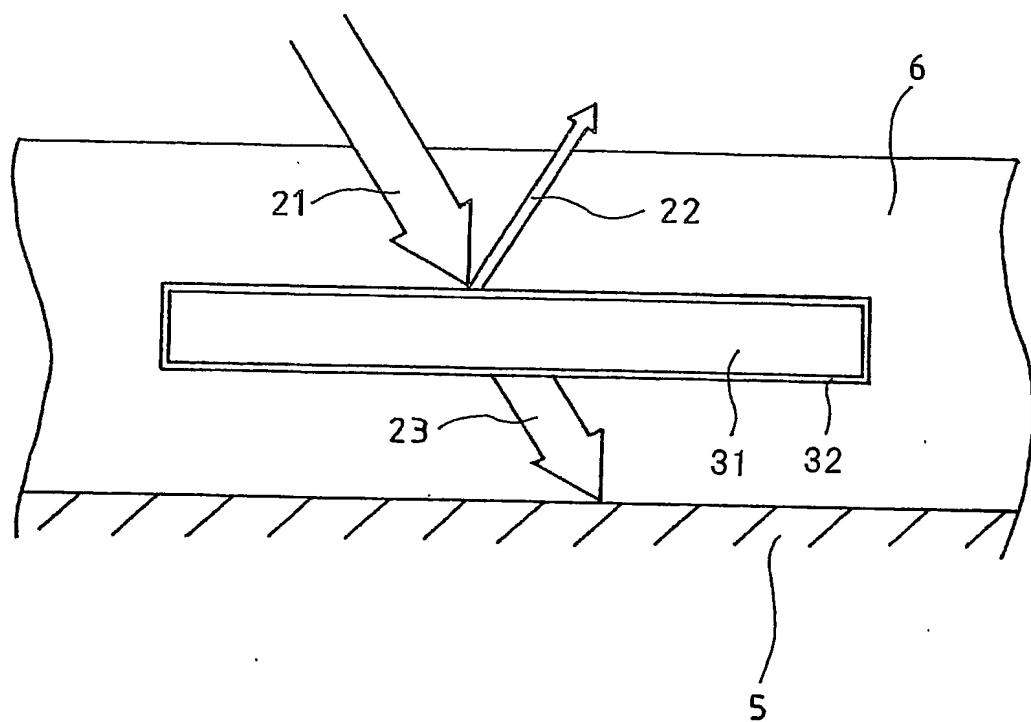


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C03C13/00, C03B37/005, C03C32/02, C03C25/10, C08K7/00,
C08L101/00, C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C03C1/00-14/00, C03B37/00-37/16, C03C32/02, C03C25/00-25/70,
C8K7/00, C08L101/00, C09D7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 63-307142 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 14 December, 1988 (14.12.88), Claims; page 1, right column, lines 2 to 6 (Family: none) | 1-21 |
| Y | JP 9-71436 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. Nos. [0031], [0032] & EP 752394 A2 & EP 927705 A2 & US 5696039 A & US 5815625 A | 1-21 |
| Y | JP 2001-31421 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; Par. No. [0024] & WO 02/38501 A1 & EP 1340715 A1 | 12-14 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance |
| "E" | earlier application or patent but published on or after the international filing date |
| "L" | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) |
| "O" | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means |
| "P" | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |
| "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&" | document member of the same patent family |

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2004 (20.05.04)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2004 (08.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C13/00, C03B37/005, C03B32/02, C03C25/10, C08K7/00, C08L101/00, C09D7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C1/00-14/00, C03B37/00-37/16, C03B32/02, C03C25/00-25/70, C08K7/00, C08L101/00, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 63-307142 A(日本板硝子株式会社)1988.12.14, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第2~6行 (ファミリーなし) | 1-21 |
| Y | JP 9-71436 A(浜松ホトニクス株式会社)1997.03.18, 特許請求の範囲, 【0031】 , 【0032】 & EP 752394 A2 & EP 927705 A2 & US 5696039 A & US 5815625 A | 1-21 |
| Y | JP 2001-31421 A(日本板硝子株式会社)2001.02.06, 特許請求の範囲, 【0024】 & WO 02/38501 A1 & EP 1340715 A1 | 12-14 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 05. 2004

国際調査報告の発送日

08. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩見 篤史

4 T 9629

電話番号 03-3581-1101 内線 3465